PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2001220226 A

(43) Date of publication of application: 14.08.01

(51) Int. CI

C04B 35/46 C04B 35/495 H01L 41/187

(21) Application number: 2000030731

(22) Date of filing: 08.02.00

(71) Applicant:

TDK CORP

(72) Inventor:

TSUKADA GAKUO HIROSE MASAKAZU TERAUCHI JUNJI

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piezoelectric ceramic free from lead, having the high Curie point, and further having excellent piezoelectric characteristics.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic is a bismuth layered compound containing MII, Bi, Ti, Ln and O (MII

is at least one kind of elements selected from Sr, Ba and Ca; and Ln is at least one element selected from lanthanides), and contains MIIBi4Ti4O15 type crystal. Further, the molar ratio Ln/(Sr+Ln) satisfies the inequality: 0<Ln/(Sn+Ln)<0.5, and the molar ratio 4Bi/Ti satisfies the formula: 4.000<4Bi/Ti24.030.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-220226 (P2001-220226A)

(43)公開日 平成13年8月14日(2001.8.14)

(51) Int.Cl.7		識別記号	FΙ		. 5	~~7J~h*(参考)
C04B			C 0 4 B	35/46	J	4G030
	35/495			35/00	J	4G031
H01L	41/187		H01L	41/18	101J	

		審査請求 有 請求項の数5 OL (全 6 頁
(21)出願番号	特願2000-30731(P2000-30731)	(71)出願人 000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成12年2月8日(2000.2.8)	東京都中央区日本橋1 1 日13番1 7 (72)発明者 塚田 岳夫 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ ーディーケイ株式会社内
		(72)発明者 廣瀬 正和 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 テ ーディーケイ株式会社内
		(74)代理人 100082865 弁理士 石井 陽一
		最終質に新

取代貝に成く

(54)【発明の名称】 圧電セラミックス

(57)【要約】

【課題】 鉛を含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスを提供する。

【解決手段】 Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を M^{II} で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、 M^{II} 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、 M^{II} Bi、Ti、 O_1 、型結晶を含み、モル比Ln/(Sr+Ln)がO<Ln/(Sr+Ln)<0.5であり、モル比4Bi/Tiが4.000<4Bi/Ti ≤4.030である圧電セラミックス。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sェ、BaおよびCaから選択される少 なくとも1種の元素をM^{II}で表し、ランタノイドから選 択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、M II、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状 化合物であり、M^{II}Bi, Ti, O₁,型結晶を含み、モル 比Ln/(Sr+Ln)が

0 < Ln / (Sr + Ln) < 0.5であり、モル比4Bi/Tiが 4. $000 < 4Bi/Ti \le 4.030$

である圧電セラミックス。

【請求項2】 Mn酸化物を含有する請求項1の圧電セ ラミックス。

【請求項3】 Mn酸化物の含有量がMnOに換算して 0.62質量%未満である請求項2の圧電セラミック ス。

【請求項4】 Co酸化物を含有する請求項1~3のい ずれかの圧電セラミックス。

【請求項5】 Co酸化物の含有量がCoO換算で0. 7質量%未満である請求項4の圧電セラミックス。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、レゾネータ、圧力 センサ等の分野に幅広く応用可能な圧電セラミックスに 関する。

[0002]

【従来の技術】圧電体は、外部から応力を受けることに よって電気分極が変化する圧電効果と、電界を印加する てとにより

歪みを発生する逆圧電効果とを有する材料で ある。圧電体は、圧力や変形を測定するためのセンサ、 レゾネータ、アクチュエータなどに応用されている。 【0003】現在実用化されている圧電材料の大部分 は、正方晶系または菱面体晶系のPZT(PbZr〇) -PbTiO,固溶体)系や、正方晶系のPT(PbT i O,) 系などのペロブスカイト構造を有する強誘電体 が一般的である。そして、これらに様々な副成分を添加 することにより、様々な要求特性への対応がはかられて

【0004】しかし、PZT系やPT系の圧電材料は、 実用的な組成ではキュリー点が300~350℃程度の 40 ものが多い。とれに対し現在のはんだ付け工程における 処理温度は、通常、230~250℃なので、キュリー 点が300~350℃程度の圧電材料ははんだ付け工程 において特性劣化を生じやすい。しかも、鉛を含まない はんだ(鉛フリーはんだ)が実用化されると、はんだ付 け工程における処理温度はさらに高くなる。したがっ て、圧電材料のキュリー点を高くすることは極めて重要

【0005】また、とれら鉛系圧電材料は、低温でも揮

質量%程度) に含んでいるため、生態学的な見地および 公害防止の面からも好ましくない。具体的には、これら 鉛系圧電材料をセラミックスや単結晶として製造する際 には、焼成、溶融等の熱処理が不可避であり、工業レベ ルで考えた場合、揮発性成分である酸化鉛の大気中への 揮発、拡散量は極めて多量となる。また、製造段階で放 出される酸化鉛は回収可能であるが、工業製品として市 場に出された圧電材料に含有される酸化鉛は、現状では その殆どが回収不能であり、これらが広く環境中に放出 10 された場合、公害の原因となることは避けられない。

[0006]鉛を全く含有しない圧電材料としては、例 えば、正方晶系に属するペロブスカイト構造のBaTi O,がよく知られているが、これはキュリー点が120 *Cと低いため、実用的ではない。また、特開平9-10 ○156号公報には、ペロブスカイト構造の(1-x) (Bi_{1/2}Na_{1/2}) TiO,-xNaNbO,固溶体が記 載されているが、同公報にはキュリー点が370℃を超 えるものは記載されていない。

【0007】キュリー点を500℃以上にできる圧電体 としては、例えばピスマス層状化合物が知られている。 しかし、鉛を全く含有しないビスマス層状化合物は、レ ゾネータに適用する場合に重要となるQmaxが小さいと いう問題がある。Qmaxとは、位相角の最大値をheta maxと したときのan heta maxである。すなわち、 $extbf{X}$ をリアクタン ス、Rをレジスタンスとしたとき、共振周波数と反共振 周波数との間におけるQ(=|X|/R)の最大値であ る。Qmaxが大きいほど発振が安定し、また、低電圧で の発振が可能となる。

【0008】第16回強誘電体応用会議(1999.5.26-2 30 9) の講演予稿集第97~98ページには、鉛を全く含 有しないビスマス層状化合物のQmaxを向上させる報告 が記載されている。との報告には、鉛を含有しないビス マス層状化合物として(Sr_{1-x}Me_x)Bi₄Ti₄O₁, が記載されている。Me=Ba、Ca、La、Sm、G dであり、BaおよびCaはx≦0.1の範囲で、Sm およびGdはx≦0.4の範囲で、Laはx≦0.5の 範囲で添加されている。上記講演予稿集では、厚み縦基 本振動におけるQmaxを測定しており、Fig.2には、L aの添加によりQmaxが向上することと、BaまたはC aの添加によりQmaxが低下することとが示されてい る。

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鉛を 含まず、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有 する圧電セラミックスを提供することである。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1) ~(5)の本発明により達成される。

Sr、BaおよびCaから選択される少なくと 発性の極めて高い酸化鉛(PbO)を多量($60\sim70$ 50 も $1種の元素を<math>M^{{ t I}}$ で表し、ランタノイドから選択され 3

0<Ln/(Sr+Ln)<0.5 であり、モル比4Bi/Tiが 4.000<4Bi/Ti≦4.030 である圧電セラミックス。

- (2) Mn酸化物を含有する上記(1)の圧電セラミックス。
- (3) Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.6 2質量%未満である上記(2)の圧電セラミックス。
- (4) Co酸化物を含有する上記(1)~(3)のいずれかの圧電セラミックス。
- (5) Co酸化物の含有量がCoO換算で0.7質量 %未満である上記(4)の圧電セラミックス。 【0011】

【発明の実施の形態】Sr、BaおよびСaから選択される少なくとも1種の元素をM^{II}で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したと 20き、本発明の圧電セラミックスは、M^{II}、Bi、Ti、LnおよびOを含有するビスマス層状化合物であり、M^{II}Bi,Ti,O₁,型結晶を含む複合酸化物である。

【0012】本発明の圧電セラミックス中において、モル比4Bi/Tiは、

4. $000 < 4Bi/Ti \le 4.030$

である。このように、化学量論組成であるM^{II} Bi, Ti, O₁, に対しBiをリッチとすることにより、Qmaxが向上する。ただし、4Bi/Tiが4.03を超えると、絶縁抵抗が低くなって分極処理が困難となる。また、Qmaxもかえって低くなってしまう。なお、Qmaxの向上率を高くするためには、

4. 010<4Bi/Ti

とすることが好ましい。また、絶縁抵抗の低下をさらに 抑えるためには、

4Bi/Ti≤4. 028

とすることが好ましい。

【0013】本発明の圧電セラミックスは、Qmaxをさらに向上させるために、ランタノイド酸化物を含有する。ランタノイドは、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuであり、これらのうちでは、La、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、ErおよびYbの少なくとも1種が好ましく、Laが最も好ましい。本発明の圧電セラミックス中におけるモル比Ln/(Ln+M^{II})は、0<Ln/(Ln+M^{II})<0.5

であり、好ましくは

Qmaxの向上は、焼結性の向上によると考えられる。また、Ln酸化物を含有しないCaBi,Ti,O1,系セラミックスは分極が困難であるが、Ln酸化物の添加によりこれが改善される。

【0014】また、Mn酸化物を含有させることによってもQmaxを向上させることができる。特に、Mn酸化物とLn酸化物とを複合添加することにより、Qmaxを著しく向上させることができる。ただし、Mn酸化物の含有量が多すぎると絶縁抵抗が低くなって分極処理が困趣となることから、Mn酸化物の含有量はMnOに換算して好ましくは0.62質量%未満、より好ましくは0.60質量%以下、さらに好ましくは0.43質量%以下とする。一方、Mn酸化物の添加による効果を十分に発揮させるためには、Mn酸化物はMnOに換算して0.02質量%以上含有されることが好ましく、0.03質量%以上含有される場合、特にQmax向上効果が高くなる。

【0015】また、Coooletee の酸化物を含有させることによってもQ maxを向上させることができる。Q max向上効果を十分に発揮させるためには、Coooletee の会有量を0.1 質量%以上とすることが好ましい。ただし、Coooletee が難しくなる。そのため、Coooletee の含有量は、好ましくは0.7 質量%未満とし、より好ましくは0.5 質量%以下とする。なお、Mnooletee がとCoooletee が以下とする。なお、Mnooletee がとCoooletee で表れぞれ単独で添加してもよく、併用してもよい。Cooletee のCoooletee に、Cooletee のCoooletee のCoooletee のCoooletee で表したとき、Coooletee のCoooletee のCooolete

30 $0 \le y \le 0.9$.

 $0 \le z \le 1$

であることが好ましい。M^{II}に占めるBaの比率yが高くなりすぎると、焼成時に圧電セラミックスが溶融しやすくなる。

【0017】本発明の圧電セラミックスは、ビスマス層 状化合物であるM¹¹Bi,Ti,O₁,型結晶を含み、実質 的にこの結晶から構成されていることが好ましいが、完 全に均質でなくても、例えば異相を含んでいてもよい。 この圧電セラミックス中において、LnはM¹¹Bi,T i,O₁,型結晶のM¹¹サイトを主に置換していると考え られるが、一部が他のサイトを置換していてもよく、ま た、一部が結晶粒界に存在していてもよい。

【0018】本発明の圧電セラミックスの全体組成は、一般に、($M^{\text{II}}_{1-a}Ln_a$) Bi_bTi_a Oにおいて、 $4Bi_bTi_a$ Oにおいるとすればよいが、これらから偏倚していてもよい。例えば、 $4Di_bTi_a$ Oになが、化学量論組成から $4Di_bTi_a$ Oにない、 $4Di_bTi_a$ Oにない。また、酸素量も、金属元素の価数や

酸素欠陥などに応じて変化し得る。

【0019】本発明の圧電セラミックスには、不純物ないし微量添加物としてPb酸化物、Cr酸化物、Fe酸化物等が含有されていてもよいが、これらの酸化物の含有量は、PbO、Cr₂O¸、Fe₂O¸などの化学量論組成の酸化物に換算してそれぞれ全体の0.5質量%以下であることが好ましく、これらの酸化物の合計でも0.5質量%以下であることがより好ましい。これらの酸化物の含有量が多すぎると、本発明の効果を損なうことがある。なお、本発明の圧電セラミックスにはPbが含ま 10れないことが最も好ましいが、上記程度の含有量であれば実質的に問題はない。

【0020】本発明の圧電セラミックスの結晶粒は、紡錘状ないし針状である。その平均結晶粒径は特に限定されないが、長軸方向において、好ましくは1~10μm、より好ましくは3~5μmである。

【0021】本発明の圧電セラミックスのキュリー点は、少なくとも380℃以上とすることができ、430℃以上とすることも容易である。

[0022]本発明の圧電セラミックスは、レゾネータ、高温用センサ等に好適である。

【0023】本発明の圧電セラミックスの使用モードは特に限定されず、例えば厚み縦振動や厚みすべり振動等のいずれのモードも利用可能である。厚み縦基本振動では比較的高いQmaxが得られる。ただし、スプリアス振動が多くなり、その結果、発振の安定性がやや低くなる。これに対し、厚み縦振動の3次高調波モードでは、Qmaxは小さくなるがスプリアス振動は減少する。一方、厚みすべり基本振動では、スプリアス振動が少なく、かつ、十分に大きなQmaxが得られる。

【0024】なお、本発明者らの研究によれば、厚みすべり振動を用いる場合には、共振周波数の温度特性が比較的急峻となり、発振周波数の温度依存性が比較的大きくなることがわかった。そこで、さらに実験を重ねた結果、M¹¹中のモル比を

 $x/6+0.2 \le y \le 0.8$

とすることにより、すなわち、M^{II}として少なくともBaおよび/またはCaを用い、M^{II}中に占めるBa+Caの比率を所定範囲内とすることにより、共振周波数の温度特性をかなり平坦にできることがわかった。

【0025】以上では、M^{II}Bi,Ti,O₁,型結晶を含む圧電セラミックスについて説明したが、例えばM^{II}Bi,Nb,O₂型結晶、M^{II}Bi,Ta,O₃型結晶、Bi,TiNbO₃型結晶、Bi,Ti,O₁,型結晶、Bi, M^I。,Ti,O₁,型結晶(M^IはNa、K等のアルカリ金属元素の少なくとも1種)、M^{II},Bi,Ti,O₁。型結晶を含む圧電セラミックスにおいても、含有される金属元素の比を化学量論組成から偏倚させるととにより、Qmaxを向上させるととが可能である。

【0026】製造方法

次に、本発明の圧電セラミックスを製造する方法の一例を説明する。

[0027]まず、出発原料として、酸化物、または、焼成により酸化物に変わりうる化合物、例えば、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩、硝酸塩等、具体的には M^{II} CO_1 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 MnO_2 、Mn CO_3 等の粉末を用意し、これらをボールミル等により湿式混合する。

[0028]次いで仮焼する。なお、通常、仮焼前に仮成形する。仮焼温度は、好ましくは700~1000 ℃、より好ましくは750~850℃である。仮焼温度が低すぎると、化学反応が十分に終了せず、仮焼が不十分となる。一方、仮焼温度が高すぎると、仮成形体が焼結し始めるため、その後の粉砕が困難となる。仮焼時間は特に限定されないが、通常、1~3時間とすることが好ましい。

【0029】得られた仮焼物をスラリー化し、ボールミル等を用いて湿式粉砕する。この粉砕により得られる粉末の平均粒径は特に限定されないが、その後の成形のしつですさを考慮すると、1~5μm程度とすることが好ましい。

[0030] 湿式粉砕後、仮焼物の粉末を乾燥し、乾燥物に水を少量(4~8質量%程度)添加した後、100~400MPa程度の圧力でプレス成形して、成形体を得る。この際、ポリビニルアルコール等のバインダを添加してもよい。

【0031】次いで、成形体を焼成し、圧電セラミックスを得る。焼成温度は好ましくは1100~1250℃の範囲から選択し、焼成時間は好ましくは1~5時間程30度とする。焼成は大気中で行ってもよく、大気中よりも酸素分圧の低い雰囲気や高い雰囲気、あるいは純酸素雰囲気中で行ってもよい。

[0032]焼成後、分極処理を施す。分極処理の条件は、圧電セラミックスの組成に応じて適宜決定すればよいが、通常、分極温度は150~250℃、分極時間は1~30分間、分極電界は抗電界の1.1倍以上とすればよい。

[0033]

【実施例】以下の手順で、表1に示す圧電セラミックス) サンブルを作製した。

[0034] 出発原料として、SrCO,、Bi,O,、TiO,、La,O,、MnCO,の各粉末を、最終組成がSro.,Lao.,Bi,Ti,O,,+MnO(0.5質量%)となるように配合し、純水中でジルコニアボールを利用したボールミルにより16時間湿式混合した。最終組成におけるBiの含有量を表すりを、表1に示す。

【0035】次いで、混合物を十分に乾燥し、仮成形した後、空気中において2時間仮焼した。仮焼温度は800~1000℃の範囲から選択した。得られた仮焼物を50 乳鉢で粗粉砕した後、さらに、らいかい機で粉砕した。

次いで、ボールミルで16時間微粉砕した後、乾燥した。次いで、バインダとして10%ポリビニルアルコール溶液を10質量%加えて顆粒化した後、300MPaの圧力でブレス成形し、平面寸法20mm×20mm、厚さ13mmの成形体を得た。この成形体を真空パックした後、400MPaの圧力で静水圧ブレスにより成形した。

【0036】得られた成形体を焼成した。焼成は、Biの蒸発を防ぐためにMgO製の密閉容器中で行った。焼成温度は1120~1235℃の範囲から選択し、焼成時間は4時間とした。

【0037】得られた焼結体から、平面寸法15 mm×15 mm、厚さ0.55 mmの板状体を切り出した後、ラップ研磨して厚さ440 μmの薄板を得た。この薄板の上下面にCu電極を蒸着により形成し、圧電特性測定用サンブルと比抵抗測定用サンブルとを得た。

【0038】圧電特性測定用サンブルには、250 Cのシリコーンオイルバス中において、 $1.5\times E_c$ (W/m)以上の電界を1分間印加して分極処理を施した。なお、上記 E_c は、250 Cにおける各焼結体の抗電界である。

【0039】次いで、FeC1。溶液を用いてエッチングすることによりCu電極を除去した後、分極方向が厚さ方向となるように、平面寸法 $7\,\mathrm{mm} \times 4$. $5\,\mathrm{mm}$ に切り出してチップを得た。このチップの上下面に、厚み縦振動を評価するためのAg電極を蒸着法により形成した。このAg電極の寸法は、直径1. $5\,\mathrm{mm}$ 、厚さ $1\,\mu\mathrm{m}$ とした。

【0040】各サンブルについて、ヒューレットパッカ 「0043】表1から、本発明で限定する範囲内において、ド社製インピーダンスアナライザHP4194Aを用 いて、厚み縦振動の3次高調波モードでインピーダンス 30 し、かつ、十分に高い比抵抗が得られることがわかる。特性を測定し、Qmaxを求めた。結果を表1に示す。 【0044】表1に示す本発明サンブルのキュリー温度

【0041】また、比抵抗測定用サンブルについては、 250℃において100∨の電圧を印加し、比抵抗を測 定した。結果を表1に示す。

[0042]

【表1】

				8	
_	サン	プル			比抵抗
	1	No.	<u>b</u>	Qmax	(Qcm)
	1	(比較)	3.874*	3.2941	5.06×10^{9}
	2	(比較)	3.927*	3.0527	3.11×10 ⁹
	3	(比較)	3.962*	7.9218	2.86×10°
	4	(比較)	3.976*	9.7807	1.02×10^{9}
	5	(比較)	3.988*	9.8662	1.00×10 ⁹
	6	(比較)	3.990*	10.0972	7.27×10^8
	7	(比較)	3.993*	10.4652	6.80×10^{8}
	8		4.013	11.6176	5.34×10 ⁸
	9		4.018	12.7677	4.71×10^8
	10		4.019	12.0188	4.05×10^8
	11		4.026	13.7195	3.36×10^8
	12		4.029	11.0420	2.26×10^{8}
	13	(比較)	4.041*	6.4221	2.06×10 ⁶

*: 限定範囲外

【0043】表1から、本発明で限定する範囲内においてBiリッチとすることにより、Qmaxが臨界的に向上し、かつ、十分に高い比抵抗が得られることがわかる。【0044】表1に示す本発明サンブルのキュリー温度は、すべて510℃以上であった。表1に示す本発明サンブルを粉末X線回折法により解析したところ、M^{II}Bi、Ti、O₁、型結晶のほぼ単一相となっていることが確認された。

【0045】なお、上記実施例におけるサンプルはMnを添加した組成であるが、Mnを添加しない場合でも、また、Mnの一部または全部に替えてCoを添加した場合でも、Biを過剰に添加することによりQmaxの向上が認められた。

[0046]

【発明の効果】本発明によれば、キュリー点が高く、かつ、優れた圧電特性を有する圧電セラミックスが実現する。

フロントページの続き

(72)発明者 寺内 順治 東京都中央区日本橋一丁目13番 l 号 ティ ーディーケイ株式会社内 F ターム(参考) 4G030 AA08 AA09 AA10 AA11 AA13 AA16 AA25 AA28 AA43 BA10 CA01 4G031 AA04 AA05 AA06 AA09 AA11 AA19 AA22 AA35 BA10 CA01 【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成14年1月9日(2002.1.9)

【公開番号】特開2001-220226(P2001-220226A)

【公開日】平成13年8月14日(2001.8.14)

【年通号数】公開特許公報13-2203

【出願番号】特願2000-30731 (P2000-30731)

【国際特許分類第7版】

CO4B 35/46

35/495

H01L 41/187

[FI]

CO4B 35/46

35/00

H01L 41/18 101 J

【手続補正書】

[提出日] 平成13年7月26日(2001.7.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 Sr、Ba およびCa から選択される少なくとも1 種の元素を M^{II} で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1 種の元素をLn で表したとき、 M^{II} 、Bi、Ti、Ln およびOを含有するビスマス層状化合物であり、 M^{II} Bi , Ti , O , 型結晶を含み、モル比Ln / $(M^{II}+Ln)$ が

 $0 < L_n / (M^{it} + L_n) < 0.5$

であり、モル比4Bi/Tiが

4. $000 < 4Bi/Ti \le 4.030$

である圧電セラミックス。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

[0010]

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)~(5)の本発明により達成される。

(1) Sr、BaおよびCaから選択される少なくとも1種の元素を M^{II} で表し、ランタノイドから選択される少なくとも1種の元素をLnで表したとき、 M^{II} 、Bi、Ti、LnおよびOを含有するピスマス層状化合物であり、 M^{II} Bi,Ti, O_{II} 型結晶を含み、モル比Ln / $(M^{II}+Ln)$ が

 $0 < L_n / (\underline{M^{11}} + L_n) < 0.5$

であり、モル比4Bi/Tiが

4. $000 < 4Bi/Ti \le 4.030$

である圧電セラミックス。

- (2) Mn酸化物を含有する上記(1)の圧電セラミックス。
- (3) Mn酸化物の含有量がMnOに換算して0.6 2質量%未満である上記(2)の圧電セラミックス。
- (4) Co酸化物を含有する上記(1)~(3)のいずれかの圧電セラミックス。
- (5) Co酸化物の含有量がCoO換算で0.7質量 %未満である上記(4)の圧電セラミックス。